

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ГРАНАТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

С 1930 года известен представитель среди оксованадатов со структурой граната это природный минерал берцелиит – арсенат кальция и магния $(\text{Ca}_{2.27}\text{Na}_{0.73})\text{Mn}_2(\text{V}_{2.92}\text{As}_{0.08})\text{O}_{12}$ [1]. Позже был найден его структурный аналог ванадат, названный палезонаитом $(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [2]. Перечисленные минералы относятся к одной группе гранатов с кубической симметрией $Ia\bar{3}d$. Затем в лабораторных условиях были синтезированы ванадаты состава $\text{A}_3\text{B}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ и показано, что их кубическая структура описывается той же пространственной группой [3]. Основной интерес исследователей направлен на люминесцентные и микроволновые диэлектрические свойства этого класса материалов [4], в том числе применимость в качестве низкотемпературной керамики LTCC взамен студноспекающихся керамических подложек.

Ванадиевые гранаты можно представить общей формулой: $\text{A}_{2.5}\square_{0.5}\text{M}_2(\text{VO}_4)_3$, где А – щелочные металлы и щелочноземельные металлы, а также Ag; М = M^{2+} ; \square – вакансии в А-подрешетке в общей формуле $\text{A}_3\text{B}_2(\text{VO}_4)_3$. [5]. Они обладают симметрией $Ia\bar{3}d$ ($Z = 8$) и объемно-центрированной элементарной ячейкой. Кристаллическая решетка описывается, как пространственная сеть тетраэдров VO_4 соединенных с искаженными полиэдрами AO_8 . Полиэдры VO_6 играют стабилизирующую роль. Особенностью данного соединения является наличие структурных каналов и неполная занятость позиций по кальциевой подрешетке. Коэффициент заселенности позиции А (кальций) составляет около 1/6 [6]. Электропроводность данного семейства соединений освещена недостаточно подробно, единичные работы сообщают о варьировании величины электропроводности от состава, так, например, практически от изолятора для

* © Толкачева А.С., 2021

магний-цинковых твердых растворов [7], до величины электропроводности порядка 10^{-2} См/см около 800 °С [8–10]. В единственной работе, посвященной применению ванадатов со структурой граната в качестве электродных материалов [11], показана высокая, относительно графита, емкость ванадатов по натрию и литию в сравнении с теоретической, в том числе состава $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$.

Данное исследование посвящено определению влияния состава ванадиевых гранатов на электропроводность с целью их направленного модифицирования.

Синтез ванадатов проводили через промежуточные соединения $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ при 970 °С до 48 часов в атмосфере воздуха. Однофазность составов подтверждена сравнением их дифрактограмм с карточкой PDF для $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$ (PDF – 04–006–9984) и $\text{Ca}_5\text{Ni}_4(\text{VO}_4)_6$ (PDF – 04–006–9983). Общая электропроводность измерена методом импедансной спектроскопии при помощи потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N. Частотный диапазон измерений находился в интервале от 100 мГц до 200 кГц при амплитуде переменного напряжения 50 мВ.

Прыжковый (поляронный) перенос электронов между кислородными вакансиями обеспечивает электронную проводимость материалов. Наличие в позиции В катиона с переменной валентностью создает подсистему добавочных узлов для прыжков поляронов. Наблюдаемая ступенька электропроводности (рис. 1) может соответствовать образованию на поверхности материала слоя с малой ионной и конечной электронной проводимостью при температуре ниже 763 ± 10 °С. Исследуемые материалы являются перспективными для применения в среднетемпературных электрохимических устройствах.

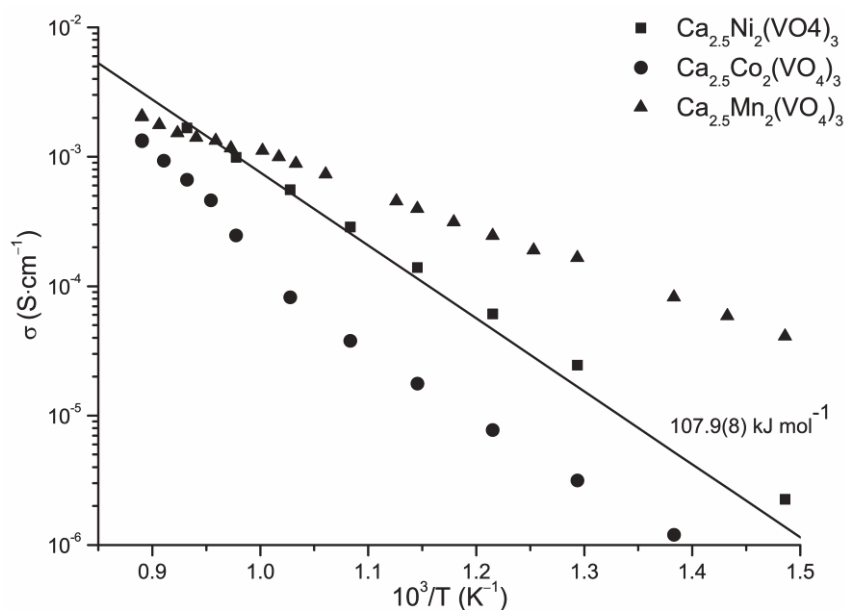


Рис. 1. Общая электропроводность составов $\text{Ca}_{2.5}\text{B}_2(\text{VO}_4)_3$ ($\text{B}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)

Список литературы

1. *Machatschki F.* Berzeliite, ein Arsenate vom Formel und Strukturtypus Garnet ($\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$) // *Z. Kristallogr.* – 1930. – V. 90. – P. 44–50.
2. *Basso R.* The crystal structure of palenzonaite, a new vanadate garnet from Val Graveglia (Northern Apennines, Italy) // *Neues Jahrb. Mineral, Monatsh.* – 1987. – P. 136–144.
3. *Bayer G.* Vanadates $\text{A}_3\text{B}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ with Garnet Structure // *View issue TOC.* – 1965. – V. 48, № 11. – P. 600.
4. Novel Series of Low-Firing Microwave Dielectric Ceramics: $\text{Ca}_5\text{A}_4(\text{VO}_4)_6$ ($\text{A}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$) / G. G. Yao et al // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96, №6. – P. 1691–1693. DOI: 10.1111/jace.12359
5. *Iishi K., Ikuta Y.* Isomorphous substitutions in vanadate garnets // *N. Jb. Miner. Abh.* – 2006. – V. 182. – P. 157–163. DOI: 10.1127/0077-7757/2006/0038
6. *Слободин Б. В., Фотиев А. А., Шарова Н. Г.* Фазовый состав системы $\text{CaO-MgO-V}_2\text{O}_5$ // *Журнал неорганической химии.* – 1978. – Т. 13. – С. 184–187.

7. Thermal and electrical properties of $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 4$) / A. S. Tolkacheva et al // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. – V. 136. – P. 1003–1009. DOI: 10.1007/s10973-018-7780-z
8. Transport Properties of Calcium Vanadates with Garnet Structure / Tolkacheva A. S. et al // 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors. – 2019. – P. 86.
9. Синтез и исследование анионзамещенных гранатов $\text{Ca}_3\text{Mn}_{2-x}(\text{Ni},\text{Co})_x\text{V}_y\text{Ge}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1; y = 0, 1, 2$) / Ш. М. Халиуллин и др. // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63, № 10. – С. 1251–1256. DOI: 10.1134/S0044457X18100094
10. Дефектная структура, электрические и магнитные свойства кальций-марганец-ванадиевых гранатов / Т. И. Красненко, Л. В. Золотухина, Е. В. Заболоцкая, и др. // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, №11. – С. 1377–1381.
11. Brown Z. L., Smith S., Obrovac M. N. Mixed Transition Metal Titanate and Vanadate Negative Electrode Materials for Na-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. – 2015. – V. 162. – A15–A20. DOI: 10.1149/2.0171501jes

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации.